10.

# Theorie des Reststromes,

## den man bei polarisierten Elektroden beobachtet.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität
zu Göttingen

vorgelegt von

**Ernst Salomon**
aus Berlin.

Mit 6 Figuren im Text.



Leipzig
Wilhelm Engelmann
1897.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1897.

Referent: Herr Prof. Dr. W. Nernst.

**Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikal. Chemie". XXIV. Bd. 1. Heft, 1897.**

Meinen teuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

**Inhalt:** I. Theorie. — II. Versuchsanordnung. — III. Versuche: a. Silber; b. Quecksilber; c. Kupfer; d. Blei. — IV. Anwendungen: Zur metallischen Leitung der Elektrolyte; b. Löslichkeitsbestimmungen; c. Galvanische Titriermethode. — V. Zusammenfassung der Resultate.

## I. Theorie.

In seiner Abhandlung „Über galvanische Polarisation in gasfreien Flüssigkeiten" wirft Helmholtz[1]) die Frage auf: „Worauf beruht die, wie es scheint, unbegrenzt lange Fortdauer des polarisierenden Stromes bei Elektrolyse zwischen polarisierbaren Elektroden unterhalb des Zersetzungspunktes?"

Für den von ihm untersuchten Fall der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden giebt Helmholtz folgende Erklärung: „Wenn ein elektrischer Strom durch eine Wasserzersetzungszelle geht, deren Flüssigkeit Wasserstoff gelöst enthält, oder deren Platinelektroden ihn okkludiert haben, so wird an derjenigen Elektrode, zu welcher der Strom den Sauerstoff hindrängt, dieser wieder zu Wasser werden können, indem eine entsprechende Menge gelösten Wasserstoffes aus der Flüssigkeit oder okkludierten aus der Elektrode dazu verbraucht wird. Andererseits wird statt dieses bisher freien Wasserstoffes eine gleiche Menge elektrolytisch ausgeschiedenen Wasserstoffs an der anderen Elektrode wiedererscheinen und entweder in der Flüssigkeit sich lösen oder, wenn Zeit und Raum dazu ist, in die Platinelektrode selbst hineingedrängt werden. Obgleich hierbei also Elektrolyse in der Flüssigkeit stattfindet, so kommen doch schliesslich die beiden Produkte der Elektrolyse nicht zum Vorschein, sondern das Endresultat ist, dass freier Wasserstoff in oder an der einen Elektrode verschwindet."

Die Helmholtzsche Theorie reicht völlig aus zur qualitativen Erklärung der Erscheinung. Auf eine quantitative Behandlung des Vor-

---

[1]) Wissenschaftl. Abhandlung I, 823.

ganges verzichtet er. Um nach dieser Richtung einen Schritt vorwärts machen zu können, erwies sich der von Helmholtz untersuchte Fall weniger einfach und frei von Komplikationen als der folgende. Ersetzen wir nämlich die Platinelektroden durch Elektroden aus irgend einem anderen Metall, die gelösten Gase durch Ionen des Elektrodenmetalles, das angesäuerte Wasser schliesslich durch die wässerige Lösung eines Alkalisalzes, so liegen die Verhältnisse in quantitativer Beziehung sehr einfach, und wir sind im stande, für diesen Fall die Theorie des Reststromes exakt zu entwickeln.

Die Prinzipien, nach denen die Berechnung durchzuführen ist, sind mir von Herrn Prof. Nernst angegeben worden. Sie sind im wesentlichen gegeben durch die Theorie der Diffusion von Elektrolyten in wässeriger Lösung und durch die Theorie der Konzentrationsketten, wie sie von Nernst in den letzten Jahren entwickelt worden sind [1]).

Die allgemeine Gleichung für den Reststrom, der in einem Stromkreise vom Gesamtwiderstand $W$ durch eine elektromotorische Kraft $E$ hervorgerufen wird, welcher die Polarisation $E'$ entgegenwirkt, ergiebt sich nach dem Ohmschen Gesetz:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \qquad (1)$$

In einem Leiter zweiter Ordnung ist ein galvanischer Strom stets mit einem Transport von Materie verbunden. In dem Falle der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden waren es die gelösten Gase, hier sind es die Ionen des Elektrodenmetalles, welche die Stromleitung unterhalten. Dem Faradayschen Gesetz gemäss wird an der Anode Metall in Lösung gehen, während sich an der Kathode die gleiche Menge niederschlägt. Dies bewirkt eine Konzentrationszunahme der Metallionen an der Anode, eine entsprechende Abnahme an der Kathode. Die hierdurch entstehende Konzentrationskette bildet die Ursache der elektromotorischen Gegenkraft der Polarisation. Um die Ideen zu fixieren, wählen wir als Elektrolyten Kaliumnitrat, zu dem das Nitrat eines Metalles $M$ hinzugesetzt ist. Unsere Konzentrationskette ist dann zusammengesetzt nach dem Typus [2]):

$$M \mid aKNO_3 + xMNO_3 \mid aKNO_3 + yMNO_3 \mid M.$$

---

[1]) Vgl. auch E. Warburg, Verh. der physik. Ges. zu Berlin (6) **15,** 120 (1896).
[2]) Vergl. auch E. Warburg, Wied. Ann. **38,** 328 (1889).

Für die elektromotorische Kraft dieser Kette ergiebt sich bei einer Temperatur von 18°, wenn $x$ und $y$ klein gegen $a$ sind, nach Nernst[1]):

$$E' = 0{\cdot}058 \log^{10} \frac{c_2}{c_1}, \tag{2}$$

wo $c_1$ und $c_2$ die Konzentrationen der $M$-Ionen an den beiden Elektroden bedeuten.

Wenn die Gegenkraft der Polarisation die einzige Wirkung der durch den polarisierenden Strom hervorgerufenen Konzentrationsdifferenz wäre, so müsste sich alsbald ein stationärer Zustand herstellen, indem die Polarisation gleich der polarisierenden Kraft, $I$ also gleich Null wäre. Nun tritt aber als zweite Folge der Konzentrationsunterschiede an den Elektroden ein Diffusionsgefälle auf, welches die $M$-Ionen von der Anode zur Kathode treibt, also der Polarisation entgegenwirkt. Damit sich ein stationärer Zustand herstellt, muss die Metallmenge, die durch das Diffusionsgefälle von der Anode zur Kathode wandert, gleich der in derselben Zeit durch den Strom in entgegengesetzter Richtung transportierten Menge sein. Ist $q$ der Querschnitt der Elektroden, $u$ die Beweglichkeit des $M$-Ions, so beträgt die Menge der Metallionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt wandert[2]):

$$S = 1000\, \mu \nu R T u (c_2 - c_1) \frac{q}{l}.$$

$\mu$ bedeutet die spezifische Leitfähigkeit des Quecksilbers, $\nu$ die Zahl der Äquivalente eines positiven Ions, welche die Einheit der Elektrizitätsmenge gebunden halten, $R$ die Gaskonstante und $T$ die absolute Temperatur.

Was die Auswertung der einzelnen Grössen und die weitere Berechnung von $S$ betrifft, so muss ich auf die Originalarbeit[3]) verweisen. Hier sei nur die Endformel angegeben, die man erhält, wenn man sämtliche Grössen in absolutem Masse ausdrückt und auf die Temperatur von 18° bezieht. Es wird

$$S = 0{\cdot}075 . 10^7 . u . (c_2 - c_1) \frac{q}{l}.$$

Die vom Strom $i$, ebenfalls in absolutem Masse gemessen, in der Zeiteinheit durch den Querschnitt transportierte Metallmenge ist nach dem Faradayschen Gesetze gleich

$$i . \varepsilon,$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 129 (1889).

[2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 613 (1888).

[3]) Vergl. auch Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie 312.

wo $\varepsilon$ das elektrochemische Äquivalent des Metalles ist. Es muss also für den stationären Zustand die Gleichung bestehen:

$$i.\varepsilon = 0{\cdot}0475.10^7.u.(c_2 - c_1)\frac{q}{l}.$$

Um in Übereinstimmung mit Gleichung (1) zu bleiben, drücken wir $i$ in Ampère aus, indem wir setzen $i = 10 I$. Es ist dann:

$$I = \frac{0{\cdot}0475.10^6.u.q}{\varepsilon.l}\cdot(c_2 - c_1). \tag{3}$$

Bezeichnet man schliesslich die Gesamtkonzentration der $M$-Ionen mit $c$, so ist bei Anwendung gleich grosser Elektroden und bei symmetrischer Gestalt des elektrolytischen Troges:

$$c_2 + c_1 = 2c, \tag{4}$$

weil ja die Konzentrationszunahme an der Anode gleich der Abnahme an der Kathode ist.

Die Gleichungen (1)—(4) enthalten die vier Unbekannten $I$, $E'$, $c_1$ und $c_2$. Alle übrigen Grössen sind teils Konstanten, teils durch die Versuchsbedingungen gegeben. Wir sind also im stande, $I$, die Intensität des Reststromes, durch Rechnung zu finden. Zur grösseren Übersichtlichkeit fasse ich die Konstanten der Gleichung (3) zu einer einzigen zusammen, indem ich setze:

$$\frac{0{\cdot}0475.10^6.u.q}{\varepsilon.l} = a.$$

Unsere vier Gleichungen lauten also:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \tag{1}$$

$$E' = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{2}$$

$$I = a(c_2 - c_1). \tag{3}$$

$$c_2 + c_1 = 2c. \tag{4}$$

Um diese Gleichungen nach $I$ aufzulösen, setzt man den aus Gleichung (2) folgenden Wert von $E'$ in Gleichung (1) ein:

$$I.W = E - 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{c_2}{c_1} = 10^{\frac{E - IW}{0{\cdot}058}}.$$

Durch Gleichung (4) ist $c_2 + c_1$ bestimmt. Man findet demnach:

$$c_2 = \frac{2c . 10^{\frac{E-IW}{0.058}}}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1} .$$

$$c_1 = \frac{2c}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1} .$$

Diese beiden Werte werden schliesslich in Gleichung (3) eingesetzt:

$$I = 2ac \left\{ \frac{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1} \right\} .$$

Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Intensität des Reststromes in absolutem Masse aus der polarisierenden Kraft und der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Lösung. Wie man sieht, ist der Reststrom der Konzentration direkt proportional.

Was die Abhängigkeit von der polarisierenden Kraft anbetrifft, so kann man aus der Gleichung sofort folgende Schlüsse ziehen. Der Ausdruck in der Klammer kann sich nur ändern in den Grenzen von 0 bis 1. Diese Grenzwerte entsprechen den Werten der elektromotorischen Kraft $E = 0$ und $E = \infty$. Es wird also der Reststrom mit ansteigender polarisierender Kraft zu dem Wert $I = 2ac$ konvergieren. In nebenstehender Figur ist die Abhängigkeit der Stromintensität $I$ von der elektromotorischen Kraft $E$ graphisch veranschaulicht. Man sieht, dass bei höheren Werten von $E$ der Reststrom nur noch von der Konzentration abhängig ist.

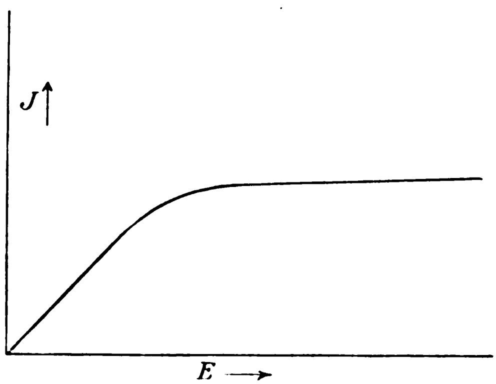


Fig. 1.

Bevor ich die Resultate der Beobachtungen mitteile, die zur experimentellen Prüfung der im vorhergehenden entwickelten Theorie angestellt wurden, will ich die

## II. Versuchsanordnung

beschreiben, deren ich mich bei den Messungen bediente (siehe umstehende Zeichnung Fig. 2).

Als Stromquelle $E$ dienten zwei Leclanché-Elemente von der Form, wie sie seitens der Firma „Helios“ in den Handel gebracht werden.

Dieselben erwiesen sich als vorzüglich konstant. Innerhalb eines Zeitraumes von 5 Monaten sank ihre elektromotorische Kraft nur um ca. 2 %. Der Strom dieser Elemente wurde durch einen Widerstandskasten $R$ von 1110 $\Omega$ geschlossen. Von diesem konnte man jede beliebige elektromotorische Kraft zwischen 2 Helios und $\frac{2}{1110}$ Helios in Teilen von $\frac{2}{1110}$ abzweigen. Von dem Rheostaten aus ging der Strom durch die elektrolytische Zelle $\varepsilon$ und durch die Rolle I des Uppenbornschen Galvanometers $G$ zum Rheostaten zurück. Die Rolle I besass einen Widerstand von 3620 $\Omega$. Von den Klemmen der Zelle $\varepsilon$ aus gingen ferner Leitungen zu den Quecksilbernäpfchen 1 und 2 einer Wippe $Z$.

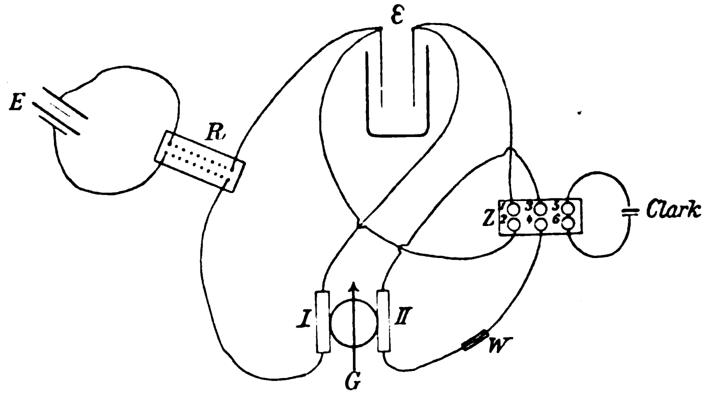



Fig. 2.

Die Näpfchen 3 und 4 waren mit der Rolle II des Galvanometers $G$ verbunden, deren Widerstand 41·8 $\Omega$ betrug. Vor dieser Rolle war ein Widerstand von 10000 $\Omega$ eingeschaltet. Von den Quecksilbernäpfchen 5 und 6 führten Drähte zu den Polen eines Clark-Elementes $Z$. Durch Umlegen der Wippe $Z$ war es möglich, entweder den Stromkreis $R\,13\,G_{II}\,W\,42\,R$ oder den Stromkreis $Cl\,53\,G_{II}\,W\,46\,Cl$ herzustellen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Zuerst war die Wippe $Z$ ausgeschaltet. Es wurde nun mittels eines Schlüssels der Primärstrom geschlossen und der Ausschlag der Galvanometernadel beobachtet. Wie die Theorie es vorhersehen lässt, dauert es eine geraume Zeit, bis die Galvanometernadel zur Ruhe kommt. Der Strom ist im ersten Moment am stärksten, um dann abzunehmen. Als stationär betrachtete ich den Strom, wenn innerhalb 5 Minuten keine merkliche Abnahme des Ausschlags mehr zu konstatieren war. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Galvanometer mittels eines Clark-Elementes geaicht.

Bei der grössten Empfindlichkeit, die erzielt werden konnte, entsprach ein Ausschlag von 1 mm einer Stromstärke von $3{\cdot}1 . 10^{-8}$ Amp. Sobald der stationäre Zustand eingetreten war, wurde der Ausschlag der Galvanometernadel notiert, und nun durch Einschaltung der Wippe $Z$ der Stromkreis $R\,13'\,G_{II}\,W42\,R$ geschlossen. Der nunmehrige Ausschlag, welcher sich dem durch den Strom in der Rolle I hervorgerufenen superponiert, liess sich leicht durch Verschieben der Rolle II so regulieren, dass er nur wenige Centimeter der Skala beträgt. Dann durfte mit hinreichender Genauigkeit die zu messende elektromotorische Kraft dem Ausschlag direkt proportional gesetzt werden. Zur Aichung des Galvanometers in Bezug auf die Rolle II wurde vor jedem Versuch durch Umlegen der Wippe $Z$, d. h. durch Schliessung des Stromkreises $5.3.2.W.4.6.Cl.5$ statt der zu bestimmenden elektromotorischen Kraft das Clark-Element $Cl$ eingeschaltet. Dies wiederum wurde in grösseren Zeitabständen mit einem Normalelement verglichen und seine elektromotorische Kraft ausserordentlich konstant zu $1{\cdot}4336\ (15—0{\cdot}001\,t)$ Volt gefunden.

Die ganze Versuchsanordnung hat den Vorteil, dass man mit nur einem Messinstrument gleichzeitig Stromintensität und elektromotorische Kraft in demselben Stromkreis bestimmen kann. Um bei der Strommessung Fehler, die durch etwaige Verschiedenheit der Elektroden bedingt sind, möglichst zu eliminieren, wurden für jede Bestimmung stets vier Ablesungen gemacht und aus diesen das Mittel genommen. Durch einen Kommutator wurde der Strom im Galvanometer kommutiert, dies ergiebt zwei Einstellungen. Kommutiert man dann mittels eines zweiten Kommutators den Primärstrom, so kommt man zu zwei weiteren Werten. Es zeigten sich zwar zwischen den einzelnen Ablesungen selten grössere Abweichungen; doch war die Kommutation des Primärstroms immerhin geboten, weil eine durch sekundäre Wirkungen leicht eintretende Inkonstanz der Elektroden merkliche Fehler zur Folge gehabt hätte.

## III. Versuche.

a. Ich untersuchte zuerst folgenden Fall. Zu einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrat wurde Silbernitrat in bekannter, sehr kleiner Konzentration hinzugesetzt und diese Lösung zwischen Silberelektroden elektrolysiert. Grosse Sorgfalt musste besonders in diesem Falle auf möglichste Reinheit der Substanzen verwendet werden. Ohne weiteres benutzt werden konnte nur das von Kahlbaum bezogene, in Stangen geschmolzene Silbernitrat, welches sich von vorzüglicher Reinheit erwies.

Das käufliche, sogenannte chemisch reine Kaliumnitrat dagegen enthält stets Spuren von Kaliumchlorid, die natürlich gänzlich beseitigt werden mussten, um auch die geringste Bildung von Chlorsilber zu verhüten. Durch drei- bis vierfaches Umkrystallisieren des käuflichen Präparates erhielt man Kaliumnitrat von vollkommen genügender Reinheit. Das zur Verwendung gelangende Wasser wurde unmittelbar vor der Benutzung wiederholt destilliert und ausgekocht. Es besass eine spezifische Leitfähigkeit von $1{\cdot}5.10^{-10}$ (bezogen auf Quecksilber = 1). Das Silber, welches zur Herstellung der Elektroden diente, stammte aus der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. und enthielt laut Attest 99·9 % reinen Silbers. Anfangs wurden die Elektroden in der von Goodwin angegebenen Weise elektrolytisch mit Silber überzogen. Doch erwies sich sorgfältiges Polieren der Oberfläche mit Schmirgel als vollkommen ausreichend.

Bei den ersten Versuchen benutzte ich als Flüssigkeitszelle einen Glascylinder von 6 cm Länge und 1·1 cm Durchmesser. Die kreisrunden Elektroden besassen einen Durchmesser von 0·95 cm, liessen sich also gerade in den Glascylinder einpassen. Sie waren an Silberdrähte angelötet, die, soweit sie mit dem Elektrolyten in Berührung kamen, in Glas eingeschmolzen waren. Das Gefäss wurde verschlossen durch Korkstopfen, welche durchbohrt waren zum Einführen der die Zuleitungsdrähte enthaltenden Glasröhren. Die Zahlen der Tabelle 1 und 2 sind mit dieser Anordnung erhalten. Sie erwies sich als recht geeignet für die Untersuchung von Lösungen mit verhältnismässig grosser Konzentration der *Ag*-Ionen.

Bei sehr verdünnten Lösungen zeigten sich bald Übelstände, welche die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigten. Vor allem ist zu erwähnen, dass die Korkstopfen, wie viele organische Substanzen, unter Einwirkung des Lichtes die Silbernitratlösung allmählich reduzierten. Bei sehr verdünnten Lösungen musste natürlich die allergeringste Abscheidung von metallischem Silber eine ganz bedeutende Änderung der Gesamtkonzentration zur Folge haben. Eine solche trat dann gewöhnlich auch schon nach Verlauf von ca. 1 Stunde auf. Für sehr geringe *Ag*-Konzentrationen erwies sich als bedeutend zweckmässiger die durch Fig. 3 veranschaulichte Anordnung der Elektroden. *a* ist ein Becherglas von ca. 75 ccm Inhalt. Die an die Elektroden angelöteten Silberdrähte waren wieder in Glasröhren eingeschmolzen, die durch Einkitten in den Hartgummideckel *b* befestigt waren.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass besonders bei äusserst geringen *Ag*-Konzentrationen die aus der atmosphärischen

Luft in die Flüssigkeit hineindiffundierenden Gase nicht ohne störenden Einfluss blieben. Um auch nach dieser Seite hin jede Fehlerquelle auszuschliessen, wurden die Versuche, deren Resultate die Tabelle 3 wiedergiebt, im Vakuum ausgeführt. In Fig. 4 ist der hierzu verwen-

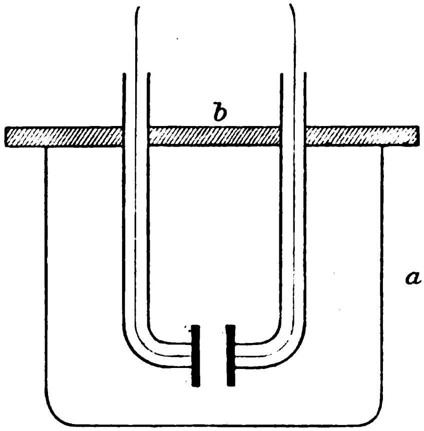



Fig. 3.

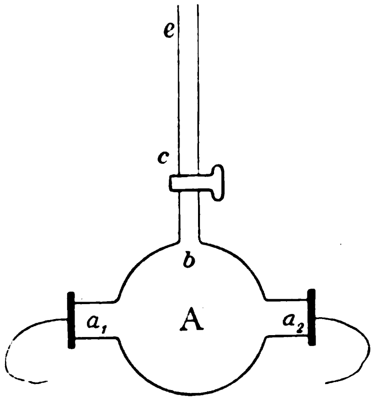



Fig. 4.

dete einfache Apparat in $^1/_2$ natürlicher Grösse dargestellt. Das kugelförmige Glasgefäss $A$ besitzt drei Ansätze. $a_1$ und $a_2$ sind 1·5 cm weite und 2 cm lange Glasröhren. Die äusseren Ränder wurden gut abgeschliffen und auf diese die Elektroden mit Siegellack luftdicht aufgekittet. Der Ansatz $b$ besteht aus einer langen Röhre von 0·5 cm Durchmesser, in die bei $c$ ein gut eingeschliffener Glashahn eingesetzt ist. Nachdem das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt war, wurde bei $e$ der Schlauch einer gut saugenden Wasserstrahlluftpumpe angesetzt und nun bis zu möglichster Verdünnung ausgepumpt. Um die letzten Spuren gelöster Gase zu vertreiben, wurde während des Auspumpens die Flüssigkeit durch schwaches Erwärmen zum Sieden gebracht. In diesem Apparat hielten sich die Lösungen Tage lang, ohne wesentliche Änderung in der Konzentration zu zeigen.

Die in der letzten Kolumne der Tabellen unter $I_{\text{ber.}}$ verzeichneten Werte sind in folgender Weise erhalten worden. Auf Seite 58 waren für die theoretische Berechnung des Reststromes folgende Formeln abgeleitet worden:

$$I = \frac{E - E'}{W}. \tag{1}$$

$$E' = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1}. \tag{2}$$

$$I = a(c_2 - c_1). \tag{3}$$

$$c_1 + c_2 = 2c. \tag{4}$$

Die Berechnung von $I$ aus diesen Formeln gestaltet sich recht kompliziert, da infolge des Logarithmus in Gleichung (2) transcendente Ausdrücke auftreten. Bedeutend einfacher lässt sich die Berechnung folgendermassen ausführen. Machen wir die Annahme, dass polarisierende Kraft und Gegenkraft gleich seien, was mit grosser Annäherung auch wirklich der Fall ist, so können wir statt der Gleichung (2) schreiben:

$$E = 0{\cdot}058 \log \frac{c_2}{c_1} \,. \tag{2a}$$

Dann folgt:

$$\frac{c_2}{c_1} = 10^{\frac{E}{0.058}} .$$

Durch Substitution dieses Wertes in Gleichung (4) ergiebt sich:

$$c_1 = \frac{2c}{1 + 10^{\frac{E}{0.058}}} ; \qquad c_2 = \frac{2c . 10^{\frac{E}{0.058}}}{1 + 10^{\frac{E}{0.058}}} \cdot$$

Diese Werte setzt man in Gleichung (3) ein und erhält:

$$I = a . 2c \left( \frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1} \right) \cdot \tag{5}$$

Die Konstante $a$ berechnet sich aus der Gleichung:

$$a = \frac{0{\cdot}0475 . 10^6 . u . q}{\varepsilon . l} \,.$$

$u$, die Beweglichkeit des $Ag$-Ions, ist von W. Nernst und M. Löb[1]) bestimmt zu $52.10^{-7}$ für 18°, bei welcher Temperatur sämtliche Versuche angestellt wurden. $\varepsilon$, das elektrochemische Aquivalent des Silbers, ist gleich $0{\cdot}0118 . q$ und $l$, Querschnitt und Länge der Strombahn, sind bei der Versuchsanordnung, nach der die Zahlen der Tabellen 1 und 2 gewonnen sind, d. h. bei Anwendung eines cylinderförmigen Gefässes, durch direkte Messung des Durchmessers der Elektroden und ihrer Entfernung von einander zu bestimmen, da hier Strom- und Diffusionslinien als gerade parallele Linien anzusehen sind. Diese Annahme ist nicht mehr statthaft bei Anwendung der durch die Figg. 3 und 4 veranschaulichten Versuchsanordnungen, nach denen sämtliche übrige Messungen ausgeführt wurden. Hier ist eine direkte Messung der Dimensionen der Strombahn nicht möglich; die Formel für $a$ wurde deshalb in folgender Weise abgeändert.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 948 (1888).

Ist $W$ der spezifische Widerstand der zu untersuchenden Flüssigkeit und $W'$ der nach der Kohlrauschschen Brückenmethode gemessene Widerstand der Zelle, ferner $l$ der Abstand und $q$ der Querschnitt der Elektroden, so ist

$$W' = \frac{W . l}{q}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{q}{l} = \frac{W}{W'} = k,$$

worin also $k$ die Widerstandskapazität des elektrolytischen Troges bedeutet. Setzt man dies in die Formel für $a$ ein, so ergiebt sich:

$$a = \frac{0{\cdot}0475 . 10^{-6} . u}{\varepsilon} \cdot k,$$

welcher Ausdruck für beliebige Elektroden gilt. Führt man noch für $u$ und $\varepsilon$ die Zahlenwerte ein, so wird

$$a = 21{\cdot}67\, k$$

und demnach:

$$I = 21{\cdot}67\, k . 2c \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1} \right\}.$$

Tabelle 1.

$c = 0{\cdot}0000001$ g-Mol pro $cm^3$; $l = 0{\cdot}5$ cm; $q = 0{\cdot}95$ $cm^2$.

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| 0·035 | 4·7 .10−7 | 4·94 .10−7 |
| 0·068 | 8·0 „ | 7·275 „ |
| 0·088 | 3·96 „ | 7·750 „ |
| 0·091 | 11·3 „ | 7·76 „ |
| 0·138 | 7·4 „ | 8·167 „ |

Tabelle 2.

$c = 0{\cdot}00000017$; $l = 1{\cdot}8$ cm; $q = 0{\cdot}95$ $cm^2$.

| | | |
|---|---|---|
| (0·0151 | 8·55.10−7 | 10·35.10−7) |
| (0·0569 | 17·21 „ | 34·04 „ ) |
| (0·0593 | 20·40 „ | 34·52 „ ) |
| 0·0878 | 36·85 „ | 36·68 „ |
| (0·1148 | 47·77 „ | 38·08 „ ) |
| (0·1160 | 77·60 „ | 38·24 „ ) |

Tabelle 3.

$c = 0{\cdot}0000008584$; $k = 0{\cdot}6538$.

| | | |
|---|---|---|
| 0·0149 | 6·602.10−6 | 5·645.10−6 |
| 0·0303 | 9·73 „ | 10·31 „ |
| 0·0873 | 11·81 „ | 18·40 „ |
| 0·1419 | 21·406 „ | 19·49 „ |
| 0·1936 | 28·842 „ | 19·50 „ |

## Tabelle 4.

$c = 0{\cdot}000000648.$
$k = 0{\cdot}259.$

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| (0·0110 | 2·06 .10$^{-7}$ | 15·63 .10$^{-7}$) |
| (0·0147 | 4·14 „ | 20·65 „ ) |
| (0·0368 | 8·94 „ | 45·33 „ ) |
| (0·0543 | 30·273 „ | 57·63 „ ) |
| (0·0665 | 44·16 „ | 62·99 „ ) |
| 0·0795 | 51·60 „ | 66·79 „ |
| 0·0836 | 68·80 „ | 67·86 „ |
| 0·0931 | 61·41 „ | 69·17 „ |
| 0·1047 | 75·68 „ | 70·22 „ |
| (0·1160 | 82·80 „ | 71·27 „ ) |
| (0·1250 | 102·81 „ | 71·72 „ ) |
| (0·1435 | 123·84 „ | 72·73 „ ) |

## Tabelle 5.

$c = 0{\cdot}00000004292.$
$k = 0{\cdot}259$

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| 0·0236 | 2·8 .10$^{-7}$ | 2·425.10$^{-7}$ |
| 0·0447 | 5·402 „ | 3·258 „ |
| 0·0588 | 2·95 „ | 3·777 „ |
| 0·1030 | 3·247 „ | 4·438 „ |
| 0·1310 | 4·425 „ | 4·539 „ |
| (0·1725 | 6·342 „ | 4·588 „ ) |
| (0·1968 | 7·08 „ | 4·590 „ ) |
| (0·2114 | 11·305 „ | 4·590 „ ) |

## Tabelle 6.

$c = 0{\cdot}00000015.$
$k = 0{\cdot}259.$

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| (0·0063 | 1·317.10$^{-7}$ | 2·07 .10$^{-7}$) |
| 0·0183 | 3·292 „ | 5·836 „ |
| 0·0299 | 6·584 „ | 8·91 „ |
| 0·0579 | 15·430 „ | 14·31 „ |
| (0·1158 | 19·80 „ | 16·8 „ ) |

## Tabelle 7.

$c = 0{\cdot}0000003239.$
$k = 0{\cdot}259.$

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| (0·00598 | 0·329.10$^{-7}$ | 4·312.10$^{-7}$) |
| (0·01396 | 0·658 „ | 9·800 „ ) |
| (0·0239 | 7·230 „ | 19·33 „ ) |
| (0·0450 | 13·92 „ | 25·92 „ ) |
| 0·0598 | 21·05 „ | 29·16 „ |
| 0·0707 | 26·32 „ | 32·21 „ |
| 0·0800 | 27·96 „ | 33·45 „ |
| 0·0863 | 26·33 „ | 33·96 „ |
| 0·0874 | 28·29 „ | 34·16 „ |
| 0·0892 | 26·61 „ | 34·31 „ |
| (0·0967 | 59·22 „ | 34·83 „ ) |

Wie man sieht, besteht zwischen den beobachteten und den durch Rechnung gefundenen Werten der Stromintensität nur in einem verhältnismässig kleinen Gebiet annähernde Übereinstimmung. Die Abweichungen, die bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften und bei solchen über ca. 0·1 Volt auftreten, sind so gross, dass sie sich unmöglich auf Versuchsfehler zurückführen lassen. Ehe ich auf diesen Punkt näher eingehe, will ich die Resultate der Untersuchung eines zweiten Falles mitteilen, da bei diesem wegen der geringeren experimentellen Schwierigkeiten die Erscheinungen noch schärfer zu beobachten waren.

b. Es war vorauszusehen, dass für die Prüfung der Theorie des Reststromes besonders der Fall der Elektrolyse von Quecksilbersalzen zwischen Quecksilberelektroden geeignet sein musste. Einmal ist es hier möglich wegen der grossen Reinheit des Materials Elektroden von vorzüglicher Konstanz zu erhalten. Andererseits sind die wässerigen Lösungen von Quecksilbersalzen bedeutend weniger empfindlich als z. B. die von Silbersalzen gegen äussere Einflüsse, vor allem gegen Belichtung und gegen Einwirkung organischer Substanzen. Die Anordnung der Elektroden ist aus nebenstehender Fig. 5 ersichtlich.

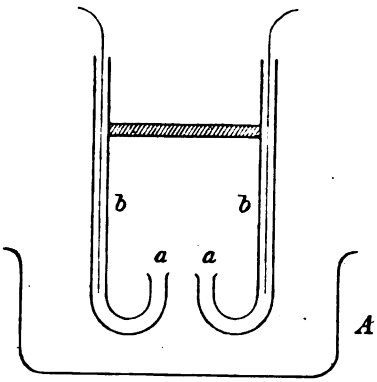


Fig. 5.

Die kurzen Enden *a* der Glasröhren *b* waren gut abgeschliffen und befanden sich in einem gegenseitigen Abstand von ca. 2 cm. Das Quecksilber wurde möglichst sorgfältig gereinigt durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, der einige Tropfen Kaliumbichromat zugesetzt waren. Nach der von Röntgen[1]) angegebenen Methode, die auf dem Prinzip des Überlaufens beruht, kann man an den kurzen Schenkeln Quecksilberoberflächen von äusserster Reinheit erhalten. Die Zuführungsdrähte wurden aus Eisen hergestellt, weil dies von Quecksilber so gut wie gar nicht angegriffen wird. Das niedrige Becherglas *A* hatte ca. 300 ccm Inhalt. Die Widerstandskapazität des Systems wurde bestimmt zu 1·021. Eine mit grosser Genauigkeit analysierte Lösung von Merkuronitrat überliess mir gütigst Herr Ogg.

Was die Berechnung der Konstanten *a* anbetrifft, die durch die Gleichung:

$$a = \frac{0{\cdot}0475.10^{-6}.u}{\varepsilon}\cdot k$$

[1]) Wied. Ann. **46**, 152 (1892).

gegeben war, so ist $\varepsilon$, das elektrochemische Äquivalent des Quecksilbers, gleich 0·0207, $u$, die Beweglichkeit des $Hg$-Ions, ist bisher nicht bestimmt worden. Ich setzte sie gleich der Beweglichkeit des $Ag$-Ions, was sicher ohne allzugrossen Fehler zulässig ist, da die Beweglichkeiten chemisch ähnlicher Metalle nur wenig voneinander verschieden sind. Es ergiebt sich demnach:

$$a = 11{\cdot}702 \, . \, k.$$

Die Gleichung des Reststromes lautet also für Quecksilber

$$I = 11{\cdot}702 \, . \, k \, . \, 2c \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1} \right\}.$$

Da die Versuche mit Silbersalzen bereits gezeigt hatten, dass zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten Werten wenigstens in einem bestimmten Gebiet genügende Übereinstimmung besteht, so kam es mir bei den folgenden Versuchen weniger auf die Ermittlung der absoluten Werte der Stromintensitäten an, als auf eine genauere Kenntnis des Verlaufes der Funktion $I = f(E)$.

Es sind deshalb nur die in der Tabelle 8 verzeichneten Werte der Stromstärken aus der Konzentration berechnet. In den Tabellen 9—12 wurde stets umgekehrt aus einem beobachteten Werte von $I$ und dem zugehörigen Werte der elektromotorischen Kraft die Konzentration berechnet und unter Zugrundelegung dieses Wertes die unter „$I_{ber.}$“ aufgeführten Zahlen gewonnen.

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| **Tabelle 8.** | | |
| $c$ = 0·000000624. | | |
| (0·0165 | 23·5 .10−7 | 46·5 .10−7) |
| (0·0312 | 47·1 „ | 81·9 „ ) |
| (0·0629 | 88·2 „ | 126·4 „ ) |
| 0·0936 | 119·9 „ | 139·5 „ |
| 0·1215 | 142·0 „ | 146·6 „ |
| 0·1560 | 148·4 „ | 148·5 „ |
| 0·1801 | 146·3 „ | 149·0 „ |
| **Tabelle 9.** | | |
| $c$ (ber. aus $E$ = 0·2394 und $I$ = 78·01.10−7) = 0·0000003267. | | |
| (0·0170 | 19·09.10−7 | 25·36.10−7) |
| (0·0342 | 35·69 „ | 46·09 „ ) |
| (0·0513 | 49·80 „ | 60·01 „ ) |
| (0·0684 | 59·76 „ | 70·24 „ ) |
| 0·0855 | 66·40 „ | 72·95 „ |
| 0·1026 | 73·87 „ | 75·42 „ |

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| 0·1197 | $74{\cdot}70.10^{-7}$ | $76{\cdot}69.10^{-7}$ |
| 0·1368 | 76·36 „ | 77·34 „ |
| 0·1539 | 78·02 „ | 77·67 „ |
| 0·1710 | 78·02 „ | 77·84 „ |
| 0·2042 | 78·01 „ | 77·97 „ |
| 0·2394 | 78·01 „ | 78·01 „ |
| 0·2736 | 78·00 „ | „ |
| 0·3420 | 78·03 „ | „ |
| (0·4104 | 81·34 „ | „ ) |
| (0·5030 | 87·15 „ | „ ) |
| (0·6010 | 103·75 „ | „ ) |
| (0·6971 | 141·11 „ | „ ) |

Vergleicht man in den bisher angegebenen Versuchsreihen 1—9 die beobachteten Zahlen mit den berechneten, so bemerkt man, wie schon erwähnt, dass durchgehend nur in einem bestimmten Gebiet gute Übereinstimmung besteht. Bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften bleiben die beobachteten Stromstärken ganz bedeutend hinter den berechneten zurück, bei relativ grossen elektromotorischen Kräften tritt

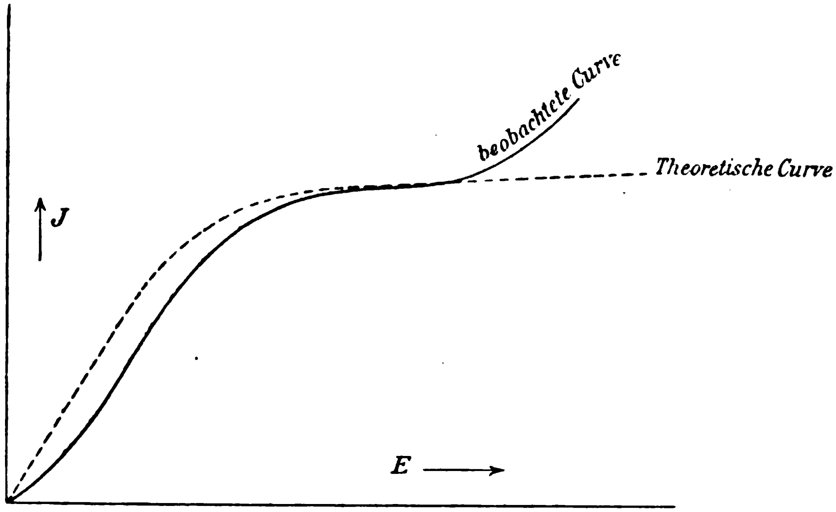



Fig. 6.

das Umgekehrte ein. Wenn auch diese Abweichungen in ziemlich weiten Grenzen sich bewegten, so traten sie doch so regelmässig auf, dass sie unzweifelhaft durch konstante Fehlerquellen hervorgerufen sein mussten. Fig. 6 lässt erkennen, in welcher Weise sich die experimentell gefundenen Kurven $I = f(E)$ von den durch die Theorie geforderten unterscheiden.

Es ist mir nicht gelungen, die ausserordentlich grossen Abweichungen im unteren Teile der Kurve theoretisch zu erklären, trotzdem es möglich war, sie zu beseitigen. Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wurde mit neutralen Lösungen operiert. Es stellte sich nun heraus, dass der Verlauf des Reststroms auch bei Anwendung sehr kleiner elektromotorischer Kräfte sofort den Forderungen der Theorie entsprach, sobald die verwendete Lösung schwach sauer oder schwach alkalisch gemacht wurde. Eine ausreichende theoretische Deutung dieses Verhaltens kann ich, wie bereits gesagt, nicht beibringen. Sehr wahrscheinlich ist eine Zersetzung des Wassers in Säure und Alkali die Ursache einer Polarisation, welche die Gegenkraft der Konzentrationskette verstärkt und die Intensität des Reststromes dadurch herunterdrückt. Nach dieser Annahme ist es erklärlich, dass Zusatz von Alkali oder Säure, die ja beide hierfür als Depolarisatoren wirken, das normale Verhalten wieder herstellen.

Wodurch erklärt sich nun das plötzliche Ansteigen des Stromes bei höheren elektromotorischen Kräften? Durch die Elektrolyse war eine Konzentrationsänderung der Metallionen an den Elektroden in der Weise hervorgerufen, dass an der Anode Konzentrationszunahme, an der Kathode entsprechende Abnahme stattfand. So lange diese Konzentrationsänderungen der Metallionen die einzigen im Elektrolyten sich abspielenden Vorgänge sind, kann die Intensität des Reststromes natürlich nur von ihnen abhängen und muss demgemäss der oben entwickelten Theorie gehorchen. Bei einem bestimmten Wert der elektromotorischen Kraft wird jedoch die Abnahme der Metallionen an der Kathode so weit vorgeschritten sein, dass neben den Metallionen auch Wasserstoff zur Abscheidung gelangt; der Verlauf des Reststromes ist dann natürlich nicht mehr durch die abgeleiteten Gleichungen gegeben.

Je geringer die Konzentration der $H$-Ionen in der Lösung ist, um so länger wird offenbar der Reststrom im Sinne unserer Theorie verlaufen. In alkalischer Lösung wird mithin die Zersetzung erst bei höherer elektromotorischer Kraft stattfinden, als in neutraler oder gar in saurer Lösung. Doch sind neben der Konzentration des Wasserstoffs sicher auch noch andere Faktoren, die von der Natur des Elektrodenmetalles abhängen, massgebend für den Eintritt der Zersetzung. Über die hier herrschenden Verhältnisse volle Klarheit zu erlangen, ist mir nicht gelungen. Es ist schwer verständlich, warum ceteris paribus bei Anwendung von Silberelektroden der Zersetzungspunkt um ca. 0·2 Volt niedriger liegt als bei Anwendung von Quecksilberelektroden, während

doch sonst diese beiden Metalle in chemischer und elektrischer Beziehung sehr grosse Ähnlichkeit besitzen.

Die Versuche, die durch die Tabellen 10—12 wiedergegeben werden, zeigen einmal, wie die bei den früheren Versuchen mit neutralen Lösungen beobachteten Abweichungen bei sehr kleinen elektromotorischen Kräften durch Zusatz von Alkali oder Säure beseitigt werden; sie lassen andererseits die Verschiebung des Zersetzungspunktes durch Vermehrung der *OH*-, resp. *H*-Ionen im Sinne der vorhergehenden Überlegungen erkennen. Die Versuche der Tabelle 10 waren mit einer Lösung von $AgNO_3$ angestellt, der ein Tropfen *KOH* zugesetzt wurde. Die Resultate entsprechen nach beiden Richtungen hin den Erwartungen. Die Stromintensität erreicht auch bei kleinen elektromotorischen Kräften die von der Theorie geforderten Werte. Der Zersetzungspunkt, der bei neutralen Silberlösungen, wie aus den ersten Tabellen ersichtlich ist, bei ca. 0·10 Volt lag, ist jetzt bis 0·17 Volt verschoben.

Tabelle 10.

$$c \left(\text{berechnet aus} \begin{cases} I = 8{\cdot}37.10^{-7} \\ E = 0{\cdot}1719 \end{cases}\right) = 0{\cdot}000000019.$$

| $E$ | $I_{\text{beob.}}$ | $I_{\text{ber.}}$ |
|---|---|---|
| 0·0284 | 4·03.10−7 | 4·16.10−7 |
| 0·0573 | 5·58 „ | 6·69 „ |
| 0·0859 | 7·28 „ | 7·70 „ |
| 0·1146 | 7·75 „ | 8·06 „ |
| 0·1420 | 8·53 „ | 8·17 „ |
| 0·1719 | 8·37 „ | 8·37 „ |
| (0·1987 | 14·57 „ | 8·38 „ ) |

In Tabelle 11 wurden zu 250 ccm einer $HgNO_3$-Lösung zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt. Der Erfolg war, dass auch im Anfangsgebiet Beobachtung und Rechnung übereinstimmende Resultate lieferten. Der Zersetzungspunkt lag bei 0·3762 Volt, während weniger saure Lösung 0·410 ergeben hatte (s. Tab. 9). Noch stärker angesäuert (vier Tropfen) wurde die Lösung bei der Versuchsreihe 12. Hier findet die Zersetzung bei 0·3078 Volt statt.

Tabelle 11.

$$c \left(\text{berechnet aus} \begin{cases} I = 46{\cdot}48.10^{-7} \\ E = 0{\cdot}3078 \end{cases}\right) = 0{\cdot}0000001946.$$

| $E$ | $I_{\text{beob.}}$ | $I_{\text{ber.}}$ |
|---|---|---|
| 0·00342 | 3·154.10−7 | 3·054.10−7 |
| 0·0170 | 14·525 „ | 15·162 „ |
| 0·0342 | 27·39 „ | 27·508 „ |

| $E$ | $I_{beob.}$ | $I_{ber.}$ |
|---|---|---|
| 0·0513 | 38·18 .10−7 | 35·79 .10−7 |
| 0·0684 | 42·33 „ | 40·82 „ |
| 0·0875 | 44·80 „ | 43·75 „ |
| 0·1026 | 46·48 „ | 45·00 „ |
| 0·1368 | 46·48 „ | 46·16 „ |
| 0·1770 | 46·49 „ | 46·37 „ |
| 0·2052 | 46·48 „ | 46·45 „ |
| 0·2394 | 46·48 „ | 46·48 „ |
| 0·2736 | 46·48 „ | „ |
| 0·3078 | 46·48 „ | „ |
| 0·3420 | 46·48 „ | „ |
| (0·3762 | 48·97 „ | „ ) |
| (0·4104 | 62·25 „ | „ ) |

Tabelle 12.

$c$ (berechnet aus $\left\{\begin{matrix} E = 0{\cdot}2052 \\ I = 36{\cdot}52.10^{-7} \end{matrix}\right\}$) = 0·000000168.

| | | |
|---|---|---|
| 0·00342 | 2·65 .10−7 | 2·40 .10−7 |
| 0·0102 | 7·47 „ | 7·29 „ |
| 0·0171 | 12·86 „ | 11·93 „ |
| 0·0342 | 21·58 „ | 21·54 „ |
| 0·0513 | 29·05 „ | 28·07 „ |
| 0·0684 | 31·54 „ | 31·97 „ |
| 0·0875 | 34·86 „ | 34·31 „ |
| 0·1026 | 35·27 „ | 35·28 „ |
| 0·1368 | 35·69 „ | 36·17 „ |
| 0·1710 | 37·26 „ | 36·41 „ |
| 0·2052 | 36·51 „ | 36·52 „ |
| 0·2394 | 36·53 „ | „ |
| 0·2736 | 36·50 „ | „ |
| (0·3078 | 39·42 „ | „ ) |
| (0·3420 | 43·10 „ | „ ) |

c. Schliesslich wurde noch der Verlauf des Reststromes bei Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen zwischen Kupferelektroden untersucht. Welche Schwierigkeit das Arbeiten mit Kupfersulfatlösungen bietet, hat in neuester Zeit Professor Förster[1]) in seinen Untersuchungen „Über das Kupfervoltameter" eingehend erörtert. Der Sauerstoff nämlich, welcher in dem Elektrolyten gelöst ist oder aus der Luft in denselben hineindiffundiert, wirkt in solchem Grade depolarisierend, dass selbst in sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen unter Anwendung sehr kleiner elektromotorischer Kräfte eine merkbare Polarisation überhaupt nicht auftrat. Arbeitet man mit wiederholt ausgekochter Lösung im Vakuum, so trat wohl Polarisation ein; doch waren die erhaltenen Werte der Stromintensität so schwankend, dass man an ihnen eine Prüfung der Theorie nicht vornehmen konnte.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 479 (1897).

Das früher erwähnte Mittel zur Erhöhung der Zersetzungsspannung, Anwendung von alkalischer Lösung statt der neutralen, leistete auch hier gute Dienste. Mit Kalilauge wurde das Kupfer aus der Kupfersulfatlösung als Kuprihydroxyd gefällt, der Niederschlag auf dem Filter mit Kaliumnitratlösung, der wenige Tropfen Kalilauge zugesetzt waren, ausgewaschen. Das schwach alkalisch reagierende Filtrat musste *Cu*-Ionen in äusserst kleiner Konzentration enthalten, da die an und für sich schon sehr geringe Löslichkeit des Kupferhydroxydes durch den Überschuss an *OH*-Ionen noch ganz bedeutend heruntergedrückt ist. Die Lösung wurde längere Zeit gekocht und in dem oben beschriebenen Apparate (s. Fig. 4) im Vakuum zwischen *Cu*-Elektroden elektrolysiert. Die Intensität des Reststromes lässt sich allerdings in diesem Falle nicht in absolutem Masse berechnen, da einerseits die Löslichkeit des Kupferhydroxyds, soviel mir bekannt ist, bisher nicht bestimmt worden ist, andererseits kaum mit Sicherheit gesagt werden kann, ob in dieser äusserst verdünnten alkalischen Lösung das Kupfer in Form von Kupri- oder Kuproionen enthalten ist. Doch war es immerhin von Interesse, die Funktion $I = f(E)$ zu untersuchen. In Tabelle 13 sind die Resultate der Versuche wiedergegeben.

Tabelle 13.

| $E$ | $I$ |
|---|---|
| 0·0513 | 9·02 .10−7 |
| 0·0684 | 11·32 „ |
| 0·0875 | 14·35 „ |
| 0·1026 | 16·81 „ |
| 0·1197 | 18·45 „ |
| 0·1368 | 20·09 „ |
| 0·1539 | 20·91 „ |
| 0·1710 | 21·73 „ |
| 0·1827 | 22·14 „ |
| 0·1944 | 22·24 „ |
| 0·2106 | 22·14 „ |
| 0·2268 | 22·55 „ |
| 0·2592 | 22·14 „ |
| 0·2916 | 19·68 „ |
| 0·3240 | 19·27 „ |
| 0·3564 | 23·46 „ |
| 0·3888 | 24·20 „ |

Wie man sieht, ist der Verlauf der Funktion $I = f(E)$ den Forderungen der Theorie entsprechend.

d. Versuche mit Bleisalzlösungen zwischen Bleielektroden verliefen völlig resultatlos, da hier die schon bei Untersuchung des Kupfers auftretenden Störungen sich noch erheblich steigern und eine Prüfung der

Theorie unmöglich machten. Abgesehen von dem Einfluss des Luftsauerstoffs, der sich ja schliesslich wohl durch geeignete Vorkehrungen auf ein Minimum reduzieren liesse, ist es mir nicht gelungen, Bleielektroden von nur einiger Konstanz herzustellen. Die von der Ungleichheit der Elektroden herrührenden Ströme überwogen oft die theoretisch berechnete Intensität des Reststromes.

## Anwendungen.

a. Aus den obigen Tabellen, in denen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie kaum etwas zu wünschen übrig lässt, kann man ein Resultat ableiten, welches wohl allgemeineres Interesse beanspruchen darf. Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass jede Flüssigkeit neben der elektrolytischen Leitfähigkeit auch noch im stande ist, die Elektrizität, wenn auch in noch so geringem Grade, nach Art der Metalle fortzuleiten.

Die experimentelle Prüfung der Theorie des Reststromes giebt uns nun ein Mittel an die Hand, wenigstens eine obere Grenze für die metallische Leitfähigkeit der Elektrolyte zu bestimmen.

Wir können uns eine anschauliche Vorstellung von der zweifachen Leitfähigkeit eines Elektrolyten machen, wenn wir uns die Pole des elektrolytischen Troges verbunden denken durch einen metallischen Leiter von ausserordentlich grossem Widerstand. Nach den Gesetzen der Stromverzweigung wird dieser Nebenschluss eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge haben. Der hierdurch bedingte Strom müsste sich also einfach dem aus den oben entwickelten Gleichungen berechneten Reststrom superponieren. Es muss ferner der Teil des Stromes, welcher auf die metallische Leitung zurückzuführen ist, im Gegensatz zum Reststrom unbedingt dem Ohmschen Gesetze gehorchen. Betrachten wir z. B. die Tabelle 11. Wären von der Stromintensität $46{\cdot}48.10^{-7}$ Ampère, welche zu einer elektromotorischen Kraft von 0·1026 Volt gehört, auch nur $0{\cdot}03.10^{-7}$ Ampère die Folge der metallischen Leitfähigkeit, so müsste zu der elektromotorischen Kraft 0·3420 Volt der Strom

$$I = 46{\cdot}48.10^{-7} + \frac{0{\cdot}3420}{0{\cdot}1026} \cdot 0{\cdot}03.10^{-7} \text{ Amp.} = 46{\cdot}58.10^{-7} \text{ Amp. gehören.}$$

Man sieht aber, dass der Strom in den angegebenen Grenzen der elektromotorischen Kraft, entsprechend der Theorie des Reststromes, vollkommen konstant bleibt. Es ist also der auf die metallische Leitfähigkeit entfallende Teil des Stromes sicher kleiner als $3{\cdot}10^{-9}$ Ampère bei einer elektromotorischen Kraft von 0·1026 Volt. Das Maximum der metallischen Leitfähigkeit, bezogen auf $Hg = 1$, berechnet sich dann

nach dem Ohmschen Gesetz, wenn wir berücksichtigen, dass die Widerstandskapazität des benutzten Gefässes 1·021 betrug, zu

$$\frac{3 \cdot 10^{-9} \cdot 0.943 . 10^{-4}}{0 \cdot 1026 \cdot 1 \cdot 021} = 2 \cdot 7 . 10^{-12}.$$

Die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit betrug $1 \cdot 11 . 10^{-7}$, ebenfalls bezogen auf $Hg = 1$. Die metallische Leitfähigkeit ist also mindestens $2 \cdot 4 . 10^{-5}$ mal schlechter als die elektroytische.

b. Nachdem das Experiment gezeigt hatte, dass, wenn keine Störungen auftreten, zwischen den aus der Konzentration der Metallionen berechneten Werten des Reststromes und den beobachteten gute Übereinstimmung bestand, lag es nahe, nun umgekehrt aus der beobachteten Stromintensität die Konzentration der in der Lösung befindlichen Ionen des Elektrodenmetalles zu berechnen. So ergiebt sich ein Weg zur quantitativen Analyse sehr verdünnter Metallsalzlösungen. Um die Theorie auch von dieser Seite einer Prüfung zu unterziehen, bestimmte ich durch Messung des Reststromes die Konzentration einer gesättigten Chlorsilberlösung.

Das Chlorsilber wurde durch Chlorkalium aus einer Silbernitratlösung gefällt, auf dem Filter wiederholt ausgewaschen und dann mit einer 0·01-norm. Kaliumnitratlösung geschüttelt und filtriert. Die Untersuchung des Filtrates, das ich als eine an Chlorsilber gesättigte Lösung betrachtete, führte zu Werten, die ganz erheblich unter den von Kohlrausch und Rose[1]) aus der Leitfähigkeit berechneten Zahlen lagen.

Es liess sich dies kaum anders erklären, als dass noch geringe Mengen von Chlorionen in der Lösung vorhanden wären, die natürlich die Löslichkeit des Chlorsilbers bedeutend herabdrücken mussten. Sehr sorgfältiges, während mehrerer Tage fortgesetztes Auswaschen besserte nicht viel. Die erhaltenen Werte der Konzentrationen zeigten einerseits unter einander grosse Abweichungen, andererseits blieben sie nach wie vor weit zurück hinter den Werten der erwähnten Autoren. Es schien also nicht möglich zu sein, die Lösung völlig chlorfrei zu machen. Vermutlich gingen stets während des Versuches aus der atmosphärischen Luft, vielleicht auch aus dem Glase, geringe Spuren von Chlornatrium in die Flüssigkeit über. Diese Fehlerquelle liess sich auf folgende Weise vermeiden: Ich setzte zu dem Elektrolyten Chlorionen in bekannter, sehr kleiner Konzentration hinzu. Wenn letztere auch an und für sich äusserst gering war, so konnten doch die ganz minimalen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 234 (1893).

Spuren von zufällig in der Lösung befindlichem Chlor nunmehr völlig vernachlässigt werden. Wenn man jetzt aus der Intensität des Reststromes die Löslichkeit des Chlorsilbers in dieser mit Chlorionen versetzten Lösung berechnet hat, so lässt sich weiter aus der von Nernst[1]) entwickelten „Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen“ leicht finden, wie gross die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser wäre.

Die Gleichung des Reststromes lautete für den Fall des Silbers:

$$I = 21{\cdot}668 . k . 2c . \left\{ \frac{10^{\frac{E}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E}{0.058}} + 1} \right\}.$$

Daraus findet man für die Konzentration der Silberionen:

$$c = \frac{I . \left(10^{\frac{E}{0.058}} + 1\right)}{43{\cdot}336 k . \left(10^{\frac{E}{0.058}} + 1\right)}. \tag{1}$$

Die Konzentration der Silberionen berechnet sich andererseits nach Nernst zu

$$c = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{c_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}},$$

wenn $x$ die Konzentration des zugesetzten Chlors, $c_0$ die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser bedeuten. $\alpha$ und $\alpha_0$, die Dissociationsgrade der freien Ionen, können wir hier wegen der grossen Verdünnungen gleich 1 setzen und erhalten dann:

$$c = -\frac{x}{2} + \sqrt{c_0^2 + \frac{x^2}{4}}. \tag{2}$$

Subtraktion der Gleichung (2) von Gleichung (1) ergiebt:

$$\frac{I . \left(10^{\frac{E}{0.058}} + 1\right)}{43{\cdot}336 k . \left(10^{\frac{E}{0.058}} - 1\right)} = -\frac{x}{2} + \sqrt{c_0^2 + \frac{x^2}{4}}$$

$$c_0 = \sqrt{\frac{I . \left(10^{\frac{E}{0.058}} + 1\right)}{43{\cdot}336 k . \left(10^{\frac{E}{0.058}} - 1\right)} . \left\{ \frac{I . \left(10^{\frac{E}{0.058}} + 1\right)}{43{\cdot}336 k . \left(10^{\frac{E}{0.058}} - 1\right)} + x \right\}}. \tag{3}$$

Diese Gleichung gestattet die Berechnung der Löslichkeit des Chlorsilbers aus dem Reststrom, der polarisierenden Kraft und der Menge der zugesetzten Chlorionen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372 (1889).

$k$, die Widerstandskapazität des Gefässes, in dem sich die Lösung befand, betrug 6·28. Die Chlorionen wurden in Gestalt von Chlorkalium zugesetzt und zwar betrug die Konzentration 0·0001 g-Mol. per Liter. Es wurde elektrolysiert mit einer elektromotorischen Kraft $E = 0{\cdot}1063$ Volt. Als Mittel von verschiedenen Beobachtungen, die übrigens wenig voneinander abwichen, ergab sich eine Stromintensität von $1{\cdot}74 . 10^{-7}$ Amp. Setzt man diese Werte in die Gleichung (3) ein, so berechnet sich $c_0$, die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser, zu $81{\cdot}40 . 10^{-7}$ g-Mol. pro Liter, während Kohlrausch und Rose aus der Leitfähigkeit $118 . 10^{-7}$ fanden. Die Übereinstimmung ist zwar keine besonders gute, doch kann sie immerhin befriedigen, wenn man die grossen experimentellen Schwierigkeiten bedenkt, die das Arbeiten mit so ausserordentlich verdünnten Silberlösungen bietet.

c. Die Proportionalität zwischen Stromintensität und Konzentration der Metallionen führte zu einer weiteren praktischen Verwendung der Theorie des Reststromes. Aus der oben abgeleiteten Formel:

$$I = 2ac \left\{ \frac{10^{\frac{E-IW}{0.058}} - 1}{10^{\frac{E-IW}{0.058}} + 1} \right\}$$

folgt, dass ein Strom erst dann durch einen Elektrolyten fliessen kann, wenn sich in der Lösung Ionen des Elektrodenmetalles befinden, vorausgesetzt natürlich, dass die angewandte elektromotorische Kraft unterhalb der Zersetzungsspannung des betreffenden Elektrolyten liegt. So wird z. B. Chlorkalium zwischen Silberelektroden für den Strom fast unpassierbar sein.

Setzt man jetzt Silbernitrat hinzu, so wird die Stromintensität gleich Null bleiben, so lange sich die Reaktion abspielt:

$$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3,$$

wenn man die geringe Menge $Ag$-Ionen, die durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in die Lösung gelangen, und den hierdurch bedingten ausserordentlich kleinen Strom vernachlässigt. Von dem Augenblick an, wo alle $Cl$-Ionen sich mit Silber zu Chlorsilber verbunden haben, wird ein weiterer Zusatz von $AgNO_3$ ein rapides Ansteigen der Stromintensität bewirken. Es ist ersichtlich, dass hier ein Mittel zur Titration gegeben ist, das sich durch die Einfachheit und Bequemlichkeit seiner Handhabung auszeichnet, und das vor allem den Vorzug besitzt, dass es sich auch in Fällen verwenden lässt, wo die bisherigen Methoden der Titrieranalyse versagten [1]).

[1]) Der Gedanke, die Abhängigkeit elektrischer Grössen von der Konzentration in Lösung befindlicher Ionen zur Titration zu verwenden, liegt auch der Me-

Im folgenden sei ein Beispiel gegeben für eine Titration nach der „Reststrommethode“. Es soll die Konzentration einer $AgNO_3$-Lösung bestimmt werden. Die Versuchsanordnung ist ausserordentlich einfach. In einem Stromkreis befindet sich der elektrolytische Trog, ein Galvanometer und eine elektromotorische Kraft von etwa 0·1 Volt. In dem Trog befindet sich eine Lösung von Chlorkalium, deren Konzentration bekannt ist; als Elektroden dienen Silberbleche. Aus einer Bürette lässt man tropfenweise Silbernitrat in die Zelle fliessen, rührt nach jedem Tropfen um und beobachtet den Ausschlag des Galvanometers. Die Nadel wird sich nur wenig aus ihrer Ruhelage entfernen, so lange das zugesetzte Silber Chlor in der Lösung vorfindet und sich als Chlorsilber ausscheidet. Ein plötzliches sprungweises Anwachsen des Ausschlages zeigt an, dass die Titration beendigt ist. Die beiden folgenden Tabellen geben die Resultate zweier Bestimmungen wieder. Um die Genauigkeit der Methode kontrollieren zu können, wurden Lösungen von bekanntem Gehalt analysiert.

1. In der Bürette: 0·1034-norm. $AgNO_3$.
In dem elektrolytischen Trog: 20 ccm 0·1-norm. $KCl$.

| Zugesetzte Menge $AgNO_3$ in ccm | Ausschlag des Galvanometers |
|---|---|
| 5 | 6·4 |
| 10 | 10·6 |
| 15 | 10·6 |
| 16 | 15·4 |
| 17 | 16·0 |
| 18 | 16·5 |
| 19 | 12·0 |
| 19·4 | 18·5 |
| 19·5 | 20 |
| 19·6 | 29·5 |
| 19·7 | Aus der Skala |

Es hatten sich also umgesetzt:

$$19{\cdot}6 \text{ ccm } AgNO_3 \text{ mit } 20 \text{ ccm } KCl.$$

Daraus berechnet sich die Konzentratien des $AgNO_3$ zu 0.10204-norm.

---

thode von Behrend (Ztschr. f. physik. Chemie **11**, 466. 1893) zu Grunde, welcher die sprungweise Änderung der elektromotorischen Kraft einer Konzentrationskette als Indikator für den Endpunkt der Titration benutzte. Doch sind die experimentellen Schwierigkeiten dieser Methode so erhebliche, dass sie sich zur praktischen Verwendung wohl kaum eignen dürfte.

II. In der Bürette: 0·070681-norm. $AgNO_3$.

In dem elektrolytischen Trog: 4 ccm 0·1-norm. $KCl$.

| Zugesetzt: $AgNO_3$ | Ausschlag |
|---|---|
| 0 ccm | 15 |
| 3 | 14 |
| 5 | 16 |
| 5·2 | 17 |
| 5·4 | 18 |
| 5·5 | 15 |
| 5·6 | 21 |
| 5·65 | 42 |
| 5·67 | Aus der Skala |

5·65 ccm $AgNO_3$ entsprechen also 4 ccm $KCl$. Daraus berechnet sich die Konzentration des $AgNO_3$ zu 0·70796-norm.

Der Endpunkt der Titration ist also bis auf einige $^1/_{100}$ ccm scharf.

Auf einen prinzipiellen Vorteil, den die galvanometrische Titriermethode vor den Indikatormethoden hat, sei noch kurz hingewiesen. Während bisher ein Übertitrieren stets mit Unbequemlichkeiten verknüpft war, ist es hier sogar von Vorteil. Aus dem Ausschlag des Galvanometers kann man ja in jedem Augenblick die Konzentration der Silberionen berechnen. Man ist also im stande, durch Interpolation mit grosser Sicherheit den Punkt, in welchem die Lösung an Chlorsilber gesättigt ist, d. h. den wahren Endpunkt der Titration, zu finden.

Die weitere Ausarbeitung dieser Methode, die offenbar einer ausserordentlichen Genauigkeit fähig werden kann, soll den Gegenstand einer späteren Abhandlung bilden. Hier kam es nur darauf an, das Prinzip zu erläutern. Von Wichtigkeit wird das Titrieren mittelst Beobachtung des Reststromes vielleicht für die Bestimmung des Quecksilbers sein (durch Fällen mit $NaCl$ als Kalomel), die bisher wohl kaum auf massanalytischem Wege auszuführen war.

### Zusammenfassung der Resultate.

Die Untersuchung hat ergeben, dass sich die Intensität des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet, berechnen lässt aus der Konzentration der Ionen des Elektrodenmetalles in der Flüssigkeit, dem Diffusionskoëffizienten und der polarisierenden Kraft. Die Theorie konnte experimentell bestätigt werden durch Elektrolyse sehr verdünnter Silber- und Quecksilbersalze zwischen Silber-, bezw. Quecksilberelektroden. Bei Versuchen mit Kupfer- und Bleisalzlösungen

traten sekundäre Störungen auf, welche eine exakte Prüfung der Theorie unmöglich machten.

Auf Grund der Theorie des Reststromes ergaben sich Methoden zur Löslichkeitsbestimmung sowie zur Titrieranalyse von Metallsalzlösungen.

Vorstehende Untersuchung wurde im Sommersemester 1896 und Wintersemester 1896/97 im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Nernst ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle herzlichsten Dank zu sagen für das unermüdliche Wohlwollen, durch welches er meine Arbeit gefördert hat, ist mir ein tiefgefühltes Bedürfnis.

# Lebenslauf.

Ich, Ernst Salomon, wurde geboren am 23. April 1874 zu Berlin als Sohn des Kaufmanns Herrmann Salomon und bekenne mich zur jüdischen Religion. Michaelis 1880 wurde ich in die Königl. Vorschule in Berlin aufgenommen, nach deren Absolvierung ich Oktober 1883 Schüler des Königl. Friedrich-Wilhelms-Gymnasiums wurde. Diese Anstalt verliess ich im Oktober 1892 mit dem Zeugnis der Reife. Ich wurde als Angehöriger der philosophischen Fakultät an der Königl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikuliert. Mit Ausnahme des Wintersemesters 1893/94, während dessen ich in München an der Technischen Hochschule studierte, blieb ich bis zum Oktober 1895 in Berlin. Neben mathematischen und naturwissenschaftlichen Studien beschäftigte ich mich hauptsächlich mit Elektrotechnik, zu welchem Zweck ich an den Vorlesungen und Laboratoriumsarbeiten der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg teilnahm. Von Michaelis 1895 bis zum heutigen Tage gehöre ich der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen an, wo ich vor allem physikalische Chemie und Elektrochemie studierte.

Meine Lehrer während meiner Studienzeit waren: in Berlin die Herren Professoren Du Bois-Reymond (†), Fischer, Glau, Hensel, Hettner, Kundt (†), Lampe, Landolt, Paulsen und Slaby; in München die Herren Professoren Dyck, v. Miller, Sohncke und Ultsch; in Göttingen die Herren Professoren Nernst, Wallach, Riecke, Hilbert, Klein, Liebisch, Lorenz, Voigt, Des Coudres, Küster und Dr. Abegg.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.